

ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION

Patent number: JP59217757
Publication date: 1984-12-07
Inventor: KOUNOO MIYAKO; KAWAKUBO FUMIO; ISAYAMA KATSUHIKO
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- **International:** C08L71/02; C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/02
- **europaen:**
Application number: JP19830092154 19830524
Priority number(s): JP19830092154 19830524

Report a data error here

Abstract of JP59217757

PURPOSE:A composition, consisting of a polyether having reactive silicone functional groups, a fluorine-containing surfactant and a curing catalyst, and capable of remarkably suppressing the residual tack on the surface thereof. **CONSTITUTION:**A room temperature curing composition obtained by incorporating (A) 100pts.wt. polyether having at least one reactive silicone functional group in one molecule thereof with (B) 0.01-10pts.wt., preferably 0.1-2pts.wt. fluorine-containing surfactant and (C) 0-10pts.wt. curing catalyst. An oxyalkylene polymer, consisting essentially of the main chain expressed by the formula $R<5>-O-$ ($R<5>$ is 1-4C bifunctional alkylene), and having 500-30,000 molecular weight is used as the polyether of the component (A). A nonionic surfactant is preferred for the component (C), and a tin based curing catalyst is preferably used as the component (C).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—217757

⑤ Int. Cl.³

C 08 L 71/02

C 08 K 5/00

C 08 L 27/12

識別記号

C A F

庁内整理番号

8319—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月7日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 室温硬化性組成物

神戸市須磨区西落合6丁目1番
68—404号

⑯ 特 願 昭58—92154

⑰ 発 明 者 諫山克彦

⑱ 出 願 昭58(1983)5月24日

神戸市北区筑紫ヶ丘4—8—7

⑲ 発 明 者 高野尾美也子

⑳ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

神戸市垂水区舞子台6—6—53
2

大阪市北区中之島3丁目2番4
号

㉑ 発 明 者 川久保文夫

㉒ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称 室温硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 1分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を含有するポリエーテル

100重量部

(b) フッ素系界面活性剤 0.01~10重量部

(c) 硬化触媒 0~10重量部

を含有する室温硬化性組成物。

(2) (a) のポリエーテルの主鎖が、本質的に、式—Rⁿ—O—(Rⁿは炭素数が1~4である2価のアルキレン基)からなり、分子量が500~30000のオキソアルキレン重合体である特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

(3) (a) がノニオン系のフッ素系界面活性剤である特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

(4) (c) の硬化触媒が錫系の化合物である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、室温硬化性組成物に係り、特に表面の残留タックを周期的に少なくしたシリコン変成ポリエーテル組成物を提供することに関する。

分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有するポリエーテルをベースにした室温硬化性組成物は、例えば建築物のシーラントに利用でき、安価で、優れた性能を有しているが、配合組成、硬化条件によつては硬化後、残留タック(ベタツキ)がある場合があり、ほこりなどが付着し、外観を損い、問題となる。

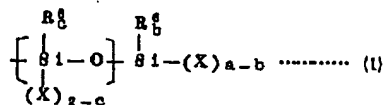
本発明者らは、この点を改良すべく鋭意検討を重ねた結果、フッ素系界面活性剤を添加することにより目的が達せられることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(a) 分子中に少なくとも1個の反応性シリコン官能基を有するポリエーテル100重量部、(b) フッ素系界面活性剤0.01~10重量部、(c) 硬化触媒0~10重量部を配合してなる室温硬化性組成物である。

(1)

(2)

本発明において使用される、分子中に少なくとも1つの反応性シリコン官能基を有するポリエーテルは、特公昭45-36319、同46-12154、同49-32673、特開昭50-166599、同51-73561、同54-6096、同55-82123、同55-123620、同55-125121、同55-131022、同55-135135、同55-137129等に提案されている。ここでいう反応性シリコン官能基とは、硅素原子と結合した加水分解性基やシラノール基のごとく、湿分や添加剤により縮合、反応するものであつて、代表的には次の一般式(1)により示される。



(式中、 R^a は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基又は、トリオルガノシロキサン基、 X は水酸基又は、異種もしくは同種の加水分解可能な基、 b は0、1、2又は3の整数、 c

(3)

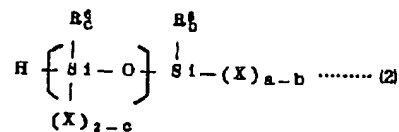
スなどの白金系化合物を触媒として付加反応させる事により製造することが出来る。

式(2)において、 R^a は炭素数1~20の同種又は異種の1価の炭化水素基、たとえばメチル、エチルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基より選ばれ、さらに式(1)の $Si-O$ で示されるトリオルガノシロキサン基も包含する(R^a は炭素数1~20の同種または異種の1価の炭化水素基を示す)。また式(2)において、 X はシラノール基又は異種もしくは同種の加水分解可能な基を示すが、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。式(2)で示される水素化シリコン化合物としては、具体的にはトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキ

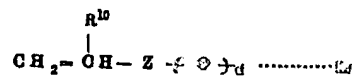
(5)

シラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1、3、3、5、5、7、7-ヘプタメチル-1、1-ジメトキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1、1-ジメチル-2、2-ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；メチルトリ(イソプロペニルオキシ)シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

この様な反応性シリコン官能基を有するポリエーテルは、例えば、式



で示される水素化シリコン化合物と、式



(式中、 Z は $-R-$ 、 $-BOR-$ 、 $-BO\overset{O}{\parallel}-$ 、

$-R\overset{O}{\parallel}-$ 、 $-RNH\overset{O}{\parallel}-$ 、又は $-C\overset{O}{\parallel}-$ (R は同種

又は異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基))で示されるオレフィン基を有するポリエーテルとを白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックス

(4)

この方法においては、式(2)の水素化シリコン化合物と式(3)のオレフィン基を有するポリエーテルとを反応させた後、一部又は全部の X 基を更に他の加水分解可能な基又は、ヒドロキシル基に変換す

(6)

ることができる。例えばX基がハロゲン基、ヘイドライド基の場合は、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシ基などに交換して使用の方が好ましい。式(7)において、 R^5 は水素原子又は炭化水素基が好ましく、殊に水素原子が好ましい。 Z は同種又は異種の炭素数1~20の2個の有機基であるが、炭化水素基およびエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を含む炭化水素基が好ましい。特にメチレン基が好ましい。式(7)で示されるオレフィン基を有するポリエーテルの具体的製造法としては、特開昭54-6097において提示している方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法等が例示できる。

本発明で使用するポリエーテルの主鎖は、本質的に式- R^5-O- (ここで R^5 は2個の有機基で

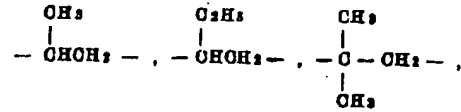
(7)

通常の界面活性剤の疎水基の炭素に結合した水素の代わりに、その一部又は全部をフッ素で置換したものをいう。その製法については、澤橋寛、松尾仁、"フッ素化合物の化学と工業"シーエムシー(1977)384頁、石川延男、小林義郎"フッ素の化合物-その化学と応用"講談社(1979)190頁に詳細な説明が記載されている。製法を大別すると、①電解フッ素化法、②テロメリゼーション法、③オリゴメリゼーション法がある。①の電解フッ素化法とは、カルボン酸又はスルホン酸のクロライドを電気化学的にフッ素化する方法である。②のテロメリゼーション法とは、ヨウ化ペルフルオロアルキルなどをテログシとし、ペルフルオロオレフィンをラジカル的に重合される方法である。③のオリゴメリゼーション法とはテトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロペンなどをアニオンのに重合する方法である。

これらの方法により合成されるフッ素系界面活性剤としては、例えば四フッ化エチレン(TFE)

(9)

あるが、その大部分が炭素数1~4の炭化水素基であるとき最も有効である)に示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものが好ましい。 R^5 は具体的には、 $-OH_2-$ 、 $-OH_2OH_2-$ 、



$-\text{CH}_2\text{OH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが挙げられる。1種類だけの繰り返し単位からなつてもよいし、2種類以上の繰り返し単位よりなるポリエーテルも有効に使用される。特に OH_2 が好ましい。ポ



リエーテルの分子量は500~30000のものがあるが、好ましくは3000~15000の分子量を有するものがよい。このようなポリエーテルは、特開昭53-129247、特開昭54-6097に提示されている方法により製造することが出来る。

本発明で使用するフッ素系界面活性剤とは、

(8)

と六フッ化プロピレン(HFP)のn量体($n=1\sim7$ の整数)、および $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ ($n=2\sim7$ の整数)を疎水基とするものがある。親水基は、一般の界面活性剤と同様に、硫酸塩、カルボン酸塩等のアニオン系；アミン塩、第4アンモニウム塩等のカチオン系；硫酸エステル塩等の両性系；ポリエチレングリコール型、多価アルコール脂肪酸エステル型等のノニオン系がある。好ましくはノニオン系を使用する。使用量としては、シリコーン官能基含有ポリエーテル100重量部に対して、フッ素系界面活性剤は0.01~10重量部の範囲で使用されるが、好ましくは0.1~2重量部の範囲である。0.01重量部未満では効果が小さく、また10重量部を越えると浸透性が低下するなどの物性への悪影響がでることがある。

本発明の硬化性組成物は、例えばシリコーン官能基含有ポリエーテル100重量部に対し、フッ素系界面活性剤を0.01~10重量部添加し、これにジオクタルフタレートなどの可塑剤；炭酸カルシウムなどの充填剤；顔料；水添加ひまし油な

00

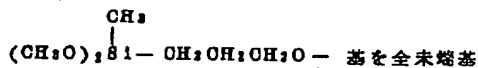
どのタレ防止剤；紫外線吸収剤；老化防止剤；その他を適量加えた後、ペイントロール、ニーダー等によつて充分均一に混練することによつて製造できる。

本発明で使用する硬化触媒としては、オクタル酸鉛、ジブチル鉛ジラウレート、ジブチル鉛マレエート、ジブチル鉛フタレート等のカルボン酸金属鹽；有機鉛酸化物とエステルとの反応物；テトラブチルチタネート、オルガノシロキサンチタン等の有機チタン酸エステル；アミン類、アミン塩、4級アンモニウム塩、グラニジン化合物等が挙げられる。これらは単独もしくは混合して使用できる。これらの硬化触媒は、シリコン官能基含有ポリエーテル100重量部に対して0～30重量部使用する。

以下実施例を挙げて具体的に説明する。

比較例1

平均分子量8000、末端基として、



00

このようにして得られた主剤と硬化剤を10：1の重量比で混合し、5mm厚程度のシートを作製し、恒温恒湿条件下（23℃、60%湿度）で静置し、指触による残留タックの経日変化を測定した。

実施例1～3

比較例に対し、表1に示すようなノニオン系のフッ素系界面活性剤を0.5重量部主剤に添加する以外は同様にしてシートを作製し、残留タックの評価を行なった。結果を表-1に記す。

実施例4～6

比較例に対し、表-2に示すようなフッ素系界面活性剤を0.5重量部主剤に添加する以外は同様にしてシートを作製し、残留タックの評価を行なった。結果を表-2に記す。

03

のうち80%含有するポリプロピレンオキシド100重量部に対し、脂肪酸処理炭酸カルシウム（白石カルシウム製、商品名COB）100重量部、ルチル型酸化チタン28重量部、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクタル35重量部、ジオクタルフタレート20重量部、水酸化ヒマシ油6重量部、カーボンブラック0.5重量部、オリゴエステルアクリレート（東亜合成化学製、商品名M-8060）5重量部、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-ter-ブチルフェノール)1重量部、2-(2'-ヒドロキシ-3',6'-ジ-ter-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール1重量部を加え、3本ペイントロールにてよく混合した配合物を作製し、これを主剤とした。

オクタル酸鉛3重量部、ラウリルアミン0.75重量部、ジオクタルフタレート8.5重量部、重質炭酸カルシウム20重量部、水酸化ヒマシ油0.2重量部を加え、ホモジナイザー（日本精機製作所）で10000回/分で15分間攪拌し、よく混合、分岐した配合物を作製した。これを硬化剤とした。

02

表-1

フッ素系界面活性剤	残留タック*		
	1日後	2日後	3日後
比較例	○	○	○
実施例1	○	○	○
2	○	○	○
3	○	○	○

注：23℃、60%湿度
判定基準
○ ほとんどべつとつきがな
△ べつとつく

	フッ素系界面活性剤	試験方法		
		18号	28号	ABE
比較例	—	○～△	○～○	○
実施例4	パーフルオロアルキル アミン化合物 (カチオン系)	○	○～○	○
5	パーフルオロアルキル 硫酸塩 (アニオン系)	○～△	○～○	○
6	パーフルオロアルキル ベタイン (両性)	○～△	○～○	○

特許出願人 徳興化学工業株式会社
代理人 弁理士 熊 野 真 一